



①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Veröffentlichung**  
⑩ **DE 199 83 067 T 1**

⑤① Int. Cl. 7: **B 23 K 35/22**  
B 23 K 35/363  
B 23 K 35/40  
H 05 K 3/34

D4

der internationalen Anmeldung mit der  
⑧⑦ Veröffentlichungsnummer: WO 99/64199 in  
deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)  
②① Deutsches Aktenzeichen: 199 83 067.3  
⑧⑥ PCT-Aktenzeichen: PCT/JP99/03095  
⑧⑥ PCT-Anmeldetag: 10. 6. 1999  
⑧⑦ PCT-Veröffentlichungstag: 16. 12. 1999  
④③ Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung  
in deutscher Übersetzung: 17. 5. 2001

DE 199 83 067 T 1

③⑩ Unionspriorität:

10/161854	10. 06. 1998	JP
10/336898	27. 11. 1998	JP
11/26472	03. 02. 1999	JP
11/88935	30. 03. 1999	JP
60/135,839	24. 05. 1999	US
60/135,841	24. 05. 1999	US
60/135,842	24. 05. 1999	US

⑦① Anmelder:

Showa Denko K.K., Tokio/Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:

Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538 München

⑦② Erfinder:

Amita, Hitoshi, Chiba, JP; Shoji, Takashi, Chiba, JP;  
Nagasaki, Shunsuke, Chiba, JP; Shibuya, Yoshinori,  
Chiba, JP; Taguchi, Isamu, Chiba, JP; Murase,  
Noriko, Chiba, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Lötmittelpulver, Flussmittel, Lötmittelpaste, Lötmethode, gelötete Leiterplatte und Lotverbindungsprodukt

DE 199 83 067 T 1

LÖTMITTELPULVER, FLUßMITTEL, LÖTMITTELPASTE, LÖTMETHODE,  
GELÖTETE LEITERPLATTE UND LOTVERBINDUNGSPRODUKT

Technisches Gebiet

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Lötmit-  
telpulver, ein Flußmittel und eine Lötmittelpaste, die ausge-  
zeichnete Lagerbeständigkeit besitzen und ausgezeichnete Ei-  
genschaften beim und nach dem Wiederaufschmelzen (reflow) ge-  
währleisten. Die Erfindung betrifft außerdem eine Lötmethode  
unter Verwendung dieser Lötmittelpaste, eine gelötete Leiter-  
platte und eine Lötverbindung für elektronische Teile.

Diese Anmeldung basiert auf den japanischen Patentanmel-  
dungen Hei 10-161854, Hei 10-336898, Hei 11-26472 und Hei 11-  
88935, auf deren Inhalt hier ausdrücklich Bezug genommen wer-  
den soll.

Stand der Technik

Lötmittelpaste wird zum oberflächlichen Aufmontieren von  
elektronischen Teilen in der Elektronikindustrie eingesetzt.  
Lötmittelpaste eignet sich wegen ihrer Anpassbarkeit an  
Druckvorgänge und ihre Klebrigkeit für die Automation und in  
den letzten Jahren wurden daher steigende Mengen davon  
verwendet.

In der Elektronikindustrie wird eine Lötmittelpaste  
durch Siebdruck, oder in Abhängigkeit von dem speziellen  
Fall, durch eine Auftragsvorrichtung auf eine gedruckte  
Schaltung aufgetragen, wonach elektronische Teile darauf mon-  
tiert werden und schließlich wird die Platte dem Wiederauf-  
schmelzen (dem sogenannten "Reflow") unterworfen, um die  
elektronischen Teile zu fixieren. "Wiederaufschmelzen" bzw.  
"Reflow" bedeutet eine Reihe von Verfahrensschritten, wie  
die, daß eine Platte, auf die elektronische Teile montiert  
sind, vorerhitzt wird und danach die Lötmittelpaste auf eine  
ihren Schmelzpunkt übersteigende Temperatur erhitzt wird, um  
die Teile zu verschweißen.

Andererseits schreitet in jüngerer Zeit die Miniaturisierung von elektronischen Gegenständen fort und es wurden viele verschiedene Arten von Teilen mit feinem Abstand verwendet, wie LSI vom Typ 0,3 mm-pitch QFP (quad flat package) oder selbst CSP (chip size package). Um mit dieser Tendenz Schritt zu halten muß die Lötmittelpaste zum Drucken mit extrem feinem Abstand befähigt sein. Dieses Erfordernis wird erfüllt, indem die durchschnittliche Teilchengröße der Teilchen des Lötmetalls vermindert wird. Bei dieser Technik tritt jedoch die Schwierigkeit auf, daß die spezifische Oberfläche der Teilchen insgesamt erhöht wird und die Reaktion zwischen den Lötmetallteilchen und dem Flußmittel beschleunigt wird, so daß infolgedessen die Lagerbeständigkeit der Lötmittelpaste verschlechtert wird.

Einer der wichtigsten Gründe der Verminderung der Lagerbeständigkeit der Lötmittelpaste liegt in der Tatsache, daß das Lötmittelpulver während der Lagerung bevorzugt mit dem Flußmittel reagiert, wodurch die Oxidation fortschreitet und der Aktivator verbraucht wird, wodurch die Aktivität des Flußmittels vermindert wird und wegen des Reaktionsprodukts die Viskosität der Lötmittelpaste ansteigt. Aus diesem Grund kann die Lötmittelpaste ihre geeigneten Druckeigenschaften nicht beibehalten und schmilzt zur Zeit des Wiederaufschmelzen bzw. "Reflow" nicht.

Es wurden daher bereits Anstrengungen unternommen, die Oberfläche der Lötmetallteilchen zu schützen und somit die Reaktivität des Metalls zu vermindern, um die Stabilität der Lötmittelpaste zu verbessern.

So sind beispielsweise eine Methode, bei dem das Lötmittelpulver mit Glycerin überzogen wird (geprüfte japanische Patentanmeldung, zweite Veröffentlichung Hei 5-26598) und eine Methode, bei dem Lötmittelpulver mit einem Beschichtungsmittel, das in dem Lösungsmittel der Lötmittelpaste unlöslich oder wenig löslich ist, beschichtet wird (japanische nicht geprüfte Patentanmeldung, erste Veröffentlichung Hei 1-113197) bekannt. Im letzteren Fall umfassen geeignete Bei-

spiele für das Beschichtungsmittel Siliconöl, hochmolekulare Verbindungen auf Siliconbasis, fluoriertes Siliconöl, Fluor-Siliconharz und polymere Verbindungen auf Basis von fluorierten Kohlenwasserstoffen.

Weiterhin bekannt ist ein Verfahren, bei dem Lötmittelpulver mit einem Gemisch auf Basis von Kolophonium, nämlich einem hauptsächlich Kolophonium enthaltenden Harz beschichtet wird, welches bei Raumtemperatur mit dem Flußmittel unverträglich ist, jedoch bei der Löttemperatur mit dem Flußmittel verträglich ist (japanische ungeprüfte Patentanmeldung, erste Veröffentlichung, Hei 3-184698 und ungeprüfte japanische Patentanmeldung, erste Veröffentlichung Hei 4-251691).

Nach den vorstehenden Methoden kann zwar das Beschichten mit einer relativ großen Menge eines Überzugsmittels zur Unterdrückung der Oxidation des Lötmittelpulvers wirksam sein, die große Menge an Überzugsmaterial ist jedoch für das Wiederaufschmelzen der Lötmittelpaste ziemlich nachteilig und es können zahlreiche Lötmittelkugeln gebildet werden. Es besteht daher weitgehend die Gefahr, daß das Überzugsmittel während des Knetens bei der Herstellung der Lötmittelpaste oder durch Behandlung, wie beim Transport, dem Drucken oder dergleichen bei der Verwendung abgelöst wird, weil nur eine physikalische Beschichtung erfolgt ist und die Haftung sehr schwach zu sein scheint. Außerdem enthält das oben erwähnte Beschichtungsmittel, d.h. das überwiegend aus Kolophonium bestehende Harz selbst einige reaktive organische Säuren und kann daher nicht erfolgreich das Metallpulver schützen.

Andere vorgeschlagene Methoden umfassen eine Methode, bei der saurer Phosphorsäureester als Aktivator für Lötmittelpaste und ein unbrennbares oder flammhemmendes Verdünnungsmittel mit geringer Flüchtigkeit, welches mit dem sauren Phosphorsäureester verträglich ist, verwendet wird (ungeprüfte japanische Patentanmeldung, erste Veröffentlichung, Sho 63-90390), die Zugabe eines Antioxidationsmittels auf Basis von Phenol, Phosphor oder Schwefel (japanische geprüfte Patentanmeldung, zweite Veröffentlichung Sho 59-22632 und

japanische ungeprüfte Patentanmeldung, erste Veröffentlichung Hei 3-124092) oder die Verwendung eines spezifischen oberflächenaktiven Mittels (japanische ungeprüfte Patentanmeldung, erste Veröffentlichung Hei 2-147194). Wenn diese Methoden verwendet werden, ist jedoch die Lagerbeständigkeit der Lötmittelpaste nicht zufriedenstellend.

Bedingt durch Umweltprobleme wurde in den vergangenen Jahren eine Lötmittelpaste, die kein Blei enthielt, eine sogenannte bleifreie Lötmittelpaste, vorgeschlagen. Um dies zu gewährleisten, hat man die Entwicklung vorangetrieben, um die Lötmittelpaste als Pb-freie Lötmittelpaste auszubilden. Als wirksamste Pb-freie Lötmittelpaste haben Lötmittelpasten des Sn-Zn-System Aufmerksamkeit erregt, diese haben jedoch ziemlich schlechte Lagerbeständigkeit im Vergleich mit der üblichen Lötmittelpaste auf Pb-Basis. So schreitet beispielsweise die Oxidation von Zn in dem Lötmittelpulver fort oder die Reaktion zwischen Zn und dem Flußmittel findet bei Raumtemperatur statt und die Viskosität der Paste steigt im Lauf der Zeit an. Es wurde insbesondere gefunden, daß Zn mit dem durch Zersetzung einer organischen Halogenverbindung im Flußmittel erzeugten Halogen bei Raumtemperatur reagiert, so daß die Lagerbeständigkeit der Lötmittelpaste verschlechtert wird. Darüber hinaus reagieren eine Halogenverbindung im Flußmittel und Zn in dem Lötmittelpulver, wobei kleine Mengen an gasförmigen Wasserstoff gebildet werden und die kleine Menge an gebildeten Wasserstoff wird als Gas in der Schweißnaht eingeschlossen, wodurch ein schwerwiegendes Problem für die Verlässlichkeit verursacht wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Flußmittel, eine Lötmittelpaste und ein Lötmittelpulver zur Verfügung zu stellen, bei deren Anwendung die Bildung von Lötmittelekugeln beim Wiederaufschmelzen (reflow) vermieden wird, und die jeweils ausgezeichnete Lagerbeständigkeit, Wiederaufschmelz-Eigenschaft, Lötbarkeit, Benetzung des zu lötenen Metalls und Druckeigenschaften besitzen. Unter Verwendung dieser Lötmittelpaste sollen außerdem ein Lötverfahren und



eine gelötete Leiterplatte sowie ein Verbundprodukt aus einer Leiterplatte und elektronischen Teilen zur Verfügung gestellt werden, welche der Tendenz nach Verarbeitung mit geringen Abständen und nach diversifizierten Teilen und dergleichen genügen.

#### Beschreibung der Erfindung

Als Ergebnis von ausgedehnten Untersuchungen zum Erreichen des vorstehend beschriebenen Ziels haben die Erfinder die vorliegende Erfindung fertiggestellt.

Erfindungsgemäß werden zur Verfügung gestellt:

- (1) Ein Lötmittelpulver, welches Lötmittelteilchen umfaßt, die eine solche Verteilung haben, daß die Anzahl von Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 20  $\mu\text{m}$  oder weniger 30% oder weniger beträgt,
- (2) das Lötmittelpulver gemäß (1), welches einen Sauerstoffgehalt von 500 ppm oder weniger hat,
- (3) das Lötmittelpulver gemäß (1) oder (2), welches Sn und Zn oder Sn und Ag enthält,
- (4) ein Flußmittel für Lötmittelpaste, welches eine organische Säurekomponente, die aus einem Ester einer organischen Säure und einem Zersetzungskatalysator für den Ester besteht, eine organische Halogenverbindung und ein Reduktionsmittel für Flußmittelkomponenten enthält,
- (5) das Flußmittel für Lötmittelpaste gemäß (4), wobei der Zersetzungskatalysator für den Ester ein Halogenwasserstoffsäure-Salz einer organischen Base ist,
- (6) das Flußmittel für Lötmittelpaste gemäß (4) oder (5), wobei die organische Halogenverbindung mindestens eine Verbindung ist, ausgewählt unter Bromiden einer Benzylverbindung, die einen Substituenten mit einer 10 oder mehr Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylkette enthält, und Polybromverbindungen einer Fettsäure oder einer alicyclischen Verbindung mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen, die 4 oder mehr Bromatome im Molekül enthält,

- (7) das Flußmittel für Lötmittelpaste gemäß einem der Punkte (4) bis (6), wobei das Reduktionsmittel mindestens eine Verbindung ist, die unter Phenolverbindungen, Phosphorverbindungen, Schwefelverbindungen, Tocopherol, Tocopherolderivaten, L-Ascorbinsäure und L-Ascorbinsäurederivaten ausgewählt ist,
- (8) das Flußmittel für Lötmittelpaste nach einem der Punkte (4) bis (6), wobei das Reduktionsmittel eine Kombination aus mindestens einem Tocopherol und einem Tocopherolderivat mit mindestens einer der Verbindungen L-Ascorbinsäure und einem L-Ascorbinsäurederivat ist,
- (9) das Flußmittel für Lötmittelpaste gemäß einem der Punkte (4) bis (8), welches, bezogen auf die Gesamtmenge des Flußmittels, 0,01 bis 20 Gew.-% einer organischen Säurekomponente, 0,02 bis 20 Gew.-% einer organischen Halogenverbindung und 0,05 bis 20 Gew.-% eines Reduktionsmittels umfaßt,
- (10) das Flußmittel für Lötmittelpaste gemäß einem der Punkte (4) bis (9), welches ein Mittel zum Einstellen des pH-Werts enthält, wobei eine Lösung, die durch Auflösen von 4 g des ein Mittel zum Einstellen des pH-Werts enthaltenden Flußmittels in einem Gemisch aus 50 ml Toluol, 49,5 ml Isopropylalkohol und 0,5 ml Wasser erhalten wird, bei Messung mit einem pH-Meßgerät einen pH-Wert von 4 bis 9 zeigt,
- (11) das Flußmittel für Lötmittelpaste gemäß (10), welches, bezogen auf die Gesamtmenge des Flußmittels, 0,01 bis 20 Gew.-% einer organischen Säurekomponente, 0,02 bis 20 Gew.-% einer organischen Halogenverbindung, 0,05 bis 20 Gew.-% eines Reduktionsmittels und 0,05 bis 20 Gew.-% eines Mittels zum Einstellen des pH-Werts umfaßt,
- (12) das Flußmittel für Lötmittelpaste gemäß (10) oder (11), wobei das Mittel zum Einstellen des pH-Werts mindestens ein Amin enthält, welches aus der aus Alkanolaminen, aliphatischen primären, sekundären oder tertiären Aminen, aliphatischen ungesättigten Aminen, alicyclischen Aminen und aromatischen Aminen bestehenden Gruppe ausgewählt ist,

(13) Lötmittelpaste, die hauptsächlich ein Flußmittel und ein Lötmittelpulver umfaßt, wobei deren Wassergehalt 0,5 Gew.-% oder weniger beträgt.

(14) Lötmittelpaste gemäß (13), welche ein Mittel zum Einstellen des pH-Werts enthält, mit einem pH-Wert von 4 bis 9, gemessen durch die Methode, die in (10) beschrieben ist.

(15) Lötmittelpaste gemäß 14, wobei das Mittel zum Einstellen des pH-Werts mindestens ein Amin umfaßt, welches aus der aus Alkanolaminen, aliphatischen primären, sekundären oder tertiären Aminen, aliphatischen ungesättigten Aminen, alicyclischen Aminen und aromatischen Aminen bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

(16) Lötmittelpaste, die ein Gemisch aus dem Lötmittelpulver gemäß einem der Punkte (1) bis (3) und ein Flußmittel enthält.

(17) Lötmittelpaste, die hauptsächlich ein Flußmittel und ein Lötmittelpulver enthält, welche, bezogen auf die Gesamtmenge der Lötmittelpaste, 85 bis 92 Gew.-% des Lötmittelpulvers gemäß einem der Punkte (1) bis (3) und 8 bis 14 Gew.-% des Flußmittels für Lötmittelpaste gemäß einem der Punkte (4) bis (12) enthält.

(18) Lötmittelpaste gemäß (17), wobei der Wassergehalt 0,5 Gew.-% oder weniger beträgt.

(19) Lötmethode für eine Leiterplatte, welche das Aufbringen der Lötmittelpaste nach einem der Abschnitte (13) bis (18) auf eine Leiterplatte und das Wiederaufschmelzen der auf die Leiterplatte aufgetragenen Lötmittelpaste ("Reflow") umfaßt.

(20) Lötmethode für eine Leiterplatte gemäß (19), welche das Aufbringen von elektronischen Teilen auf die Leiterplatte umfaßt, wobei ein Teil oder die Gesamtheit der Lötmittelpaste, die wiederaufgeschmolzen ist, verwendet wird, um die Leiterplatte und die elektronischen Teile miteinander zu verbinden.

(21) Leiterplatte, hergestellt mit Hilfe der Lötmethode für eine Leiterplatte gemäß (19).

(22) Verbundprodukt, hergestellt mit Hilfe der Lötmethode für eine Leiterplatte gemäß (19).



DE 199 83 067 T 1

# Beste Ausführungsform der Erfindung

Zu Beispielen für die Metallzusammensetzung für Lötmit-  
telpulver, welche in der erfindungsgemäßen Lötmittelpaste  
vorliegen kann, gehören Sn-Pb-Systeme, Sn-Pb-Ag-Systeme, Sn-  
Pb-Bi-Systeme, Sn-Pb-Bi-Ag-Systeme und Sn-Pb-Cd-Systeme. Im  
Hinblick auf die neuerliche Auffassung, daß Pb nicht vorhan-  
den sein sollte, eignen sich außerdem Pb-freie Systeme, wie  
Sn-In-Systeme, Sn-Bi-Systeme, In-Ag-Systeme, In-Bi-Systeme,  
Sn-Zn-Systeme, Sn-Ag-Systeme, Sn-Cu-Systeme, Sn-Sb-Systeme,  
Sn-Au-Systeme, Sn-Bi-Ag-Cu-Systeme, Sn-Ge-Systeme, Sn-Bi-Cu-  
Systeme, Sn-Cu-Sb-Ag-Systeme, Sn-Ag-Zn-Systeme, Sn-Cu-Ag-  
Systeme, Sn-Bi-Sb-Systeme, Sn-Bi-Sb-Zn-Systeme, Sn-Bi-Cu-Zn-  
Systeme, Sn-Ag-Sb-Systeme, Sn-Ag-Sb-Zn-Systeme, Sn-Ag-Cu-Zn-  
Systeme und Sn-Zn-Bi-Systeme.

Zu spezifischen Beispielen für die vorstehend genannten  
Systeme gehören ein eutektisches Lötmedium, das 63 Gew.-% Sn  
und 37 Gew.-% Pb enthält (nachstehend 63Sn/37Pb),  
62Sn/36Pb/2Ag, 62,6Sn/37Pb/0,4Ag, 60Sn/40Pb, 50Sn/50Pb,  
30Sn/70Pb, 25Sn/75Pb, 10Sn/88Pb/2Ag, 46Sn/8Bi/46Pb,  
57Sn/3Bi/40Pb, 42Sn/42Pb/14Bi/2Ag, 45Sn/40Pb/15Bi,  
50Sn/32Pb/18Cd, 48Sn/52In, 43Sn/57Bi, 97In/3Ag, 58Sn/42In,  
95In/5Bi, 60Sn/40Bi, 91Sn/9Zn, 96,5Sn/3,5Ag, 99,3Sn/0,7Cu,  
95Sn/5Sb, 20Sn/80Au, 90Sn/10Ag, Sn90/Bi7,5/Ag2/Cu0,5,  
97Sn/3Cu, 99Sn/1Ge, 92Sn/7,5Bi/0,5Cu, 97Sn/2Cu/0,8Sb/0,2Ag,  
95,5Sn/3,5Ag/1Zn, 95,5Sn/4Cu/0,5Ag, 52Sn/45Bi/3Sb,  
51Sn/45Bi/3Sb/1Zn, 85Sn/10Bi/5Sb, 84Sn/10Bi/5Sb/1Zn,  
88,2Sn/10Bi/0,8Cu/1Zn, 89Sn/4Ag/7Sb, 88Sn/4Ag/7Sb/1Zn,  
98Sn/1Ag/1Sb, 97Sn/1Ag/1Sb/1Zn, 91,2Sn/2Ag/0,8Cu/6Zn,  
89Sn/8Zn/3Bi, 86Sn/8Zn/6Bi und 89,1Sn/2Ag/0,9Cu/8Zn. Außerdem  
kann als erfindungsgemäßes Lötmittelpulver ein Gemisch aus  
zwei oder mehr Arten solcher Lötmittelpulver mit unterschied-  
lichen Metallzusammensetzungen verwendet werden.

Unter diesen wird Pb-freies Lötmedium, vorzugsweise eine  
Legierung, die aus der Gruppe aller Sn und Zn oder Sn und Ag  
enthaltenden Lötmedium ausgewählt wird, zur Herstellung der

erfindungsgemäßen Lötmittelpaste verwendet. Eine solche Lötmittelpaste hat eine niedrigere Wiederaufschmelz-Temperatur gleich der Wiederaufschmelz-Temperatur eines Lötmittels vom Sn-Pb-System, so daß die aufzumontierenden Teile lange Lebensdauer haben und variiert werden können.

Das Lötmittelpulver hat einen Teilchengrößen-Standard gemäß der Spezifikation in JIS von 63 bis 22  $\mu\text{m}$ , von 45 bis 22  $\mu\text{m}$ , von 38 bis 22  $\mu\text{m}$  und dergleichen, in Abhängigkeit von der Siebmethode. Die Teilchengrößen-Verteilung des Lötmittelpulvers wird im allgemeinen mit Hilfe einer Methode bestimmt, bei der ein Standardsieb und eine Waage, die in den JIS-Vorschriften festgelegt sind, verwendet werden. Jedoch haften Lötmittel-Feinteilchen in dem Lötmittelpulver häufig an der Oberfläche des Lötmittelpulvers aufgrund von statischer Elektrizität oder dergleichen und die Feinteilchen können mit Hilfe der vorstehenden Methode nicht wirksam von der Oberfläche des Lötmittelpulvers abgetrennt werden. Die Menge der Lötmittel-Feinteilchen, die mit Hilfe dieser Methode in dem Lötmittelpulver festgestellt wird, ist daher kleiner als die tatsächliche Menge an Lötmittel-Feinteilchen in dem Lötmittelpulver. Wenn beispielsweise das Lötmittelpulver nach dem Sieben des Lötmittelpulvers entsprechend der in JIS festgelegten Messung der Teilchengrößen-Verteilung durch ein Mikroskop beobachtet wird, findet man, daß zahlreiche Feinteilchen des Lötmittels an der Oberfläche von größeren Lötmittelteilchen haften. Wenn der Anteil dieser Feinteilchen in dem Lötmittelpulver ansteigt, zeigt das Lötmittelpulver die Tendenz zu oxidieren und die Lagerbeständigkeit und die Wiederaufschmelz-Eigenschaft der Lötmittelpaste werden verschlechtert.

Außerdem wurde im Hinblick auf die Messung der Teilchengrößen-Verteilung unter Verwendung der numerischen Verteilung von feinen Teilchen in dem Lötmittelpulver nach der in JIS festgelegten Meßmethode gefunden, daß das Lötmittelpulver ausgezeichnete Eigenschaften hat.

Der Gehalt an feinen Teilchen des Lötmittelpulvers kann durch Bildanalyse unter Verwendung eines Mikroskops und Bestimmung mit Hilfe eines Coulter-Counters unter Anwendung einer Elektrozone-Methode erhalten werden. Das Prinzip des Coulter-Counters ist in "Funtai Kogaku Binran (Handbook of Powder Engineering)", 2. Auflage, S. 19 bis 20 (verlegt von Funtai Kogaku Kai) beschrieben. Dabei wird spezieller eine Lösung, in der das Pulver dispergiert ist, durch einen in eine Trennwand gebohrten Schlitz geleitet und die Veränderung des elektrischen Widerstandes auf beiden Seiten des Schlitzes wird gemessen, um die Teilchengrößen-Verteilung des Pulvers zu bestimmen, wobei das Verhältnis der Teilchenzahlen des Pulvers mit guter Reproduzierbarkeit gemessen werden kann.

Wenn die obige Methode verwendet wird, um die Teilchengrößen-Verteilung des Lötmittelpulvers zu messen, bewirkt das Dispergieren des Lötmittelpulvers in einer Lösung, daß die feinteilige Komponente, die an den Teilchen des Lötmittels haftet, von dem Lötmittelpulver abgetrennt wird. Daher kann der Anteil der an den Lötmittelteilchen haftenden feinteiligen Komponente, der bei der Messung der Gewichtsverteilung oder Volumenverteilung durch konventionelle Siebmethoden nicht bestimmt werden kann, quantitativ bestimmt werden.

In beiden Methoden, d.h. bei der Bildanalyse unter Verwendung eines Mikroskops oder mit Hilfe eines Coulter-Counters beträgt der untere Grenzwert der feinen Teilchen, der gemessen werden kann, etwa 1  $\mu\text{m}$ . Im Fall von feinen Teilchen von weniger als 1  $\mu\text{m}$  kann der Anteil der Verunreinigung durch die feinteiligen Bestandteile mit keiner der beiden Methoden bestimmt werden, jedoch enthalten feine Teilchen, die durch übliche Atomisierungsmethoden hergestellt werden, kaum Teilchen einer Größe von weniger als 1  $\mu\text{m}$ . Daher kann für die Verteilung von feinen Teilchen durch numerische Messung der feinen Teilchen des Lötmittelpulver mit Hilfe der obigen Methoden die Größe der feinen Teilchen auf 1  $\mu\text{m}$  oder mehr limitiert werden.

Die numerische Verteilung der feinen Teilchen wird vorzugsweise so geregelt, daß der Gehalt an Lötmitteleteilchen mit einer Teilchengröße von 20  $\mu\text{m}$  oder weniger in dem Lötmittelpulver einer Zahl von 30% oder weniger, vorzugsweise 20% oder weniger entspricht. Wenn der Gehalt an Lötmitteleteilchen mit einer Teilchengröße von 20  $\mu\text{m}$  oder weniger den Zahlenwert von 30% (oder weniger) überschreitet, wird die Oberfläche dieses Lötmittelpulver pro Gewichtseinheit erhöht und es tritt leicht Oxidation ein, so daß die Schmelzeigenschaften des Lötmittelpulvers beim Wiederaufschmelzen beeinträchtigt werden, wenn die Lötmittelpaste hergestellt wird. Da außerdem das Lötmittelpulver leicht mit dem Flußmittel reagiert werden die Lagerbeständigkeit verkürzt und das Haftvermögen bzw. die Klebrigkeit vermindert.

Um den Verunreinigungsanteil durch feine Teilchen in dem Lötmittelpulver zu vermindern, kann das Klassieren so durchgeführt werden, daß der Klassierpunkt für das Lötmittelpulver auf einen höheren Wert eingestellt wird als die angestrebte Teilchengröße und die Luftklassierung und das Sieben des Lötmittelpulvers wiederholt wird, bis der Verunreinigungsanteil durch feine Teilchen in dem Lötmittelpulver einen vorbestimmten Wert oder weniger erreicht, indem die Zuführungsrate des Pulvers vermindert wird, so daß die feinen Teilchen leicht entfernt werden können oder kann durch Verwendung von Naßklassierung mit Hilfe eines Lösungsmittels, ausgenommen Wasser, erfolgen.

In dem erfindungsgemäß verwendeten Lötmittelpulver ist der Anteil an Lötmittelpulver mit einer Teilchengröße, die der Sieböffnung zur Festlegung des oberen Teilchengrößengrenzwerts durch Sieben gleich ist oder weniger als diese ist 90 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 95 Gew.-% oder mehr.

Der Sauerstoffgehalt des erfindungsgemäß verwendeten Lötmittelpulvers ist vorzugsweise möglichst niedrig und wird auf vorzugsweise auf 500 ppm oder weniger und stärker bevorzugt 300 ppm oder weniger eingestellt, wodurch die Lagerbeständigkeit und die Wiederaufschmelz-Eigenschaft der Lötmit-

telpaste verbessert werden. Um den Sauerstoffgehalt in dem Lötmittelpulver zu vermindern besteht eine wirksame Maßnahme darin, daß die zur Herstellung des Lötmittelpulvers verwendete Atomisierungs- bzw. Zerstäubungsstufe unter der Bedingung einer sehr niederen Oxidation des Lötmittelpulvers durchgeführt wird und daß das hergestellte Lötmittelpulver unter nur sehr wenig oxidierenden Bedingungen aufbereitet wird. So wird speziell die erwähnte Stufe vorzugsweise unter Stickstoffgas oder Inertgas durchgeführt.

Die Lötmittelpaste umfaßt hauptsächlich ein Flußmittel und ein Lötmittelpulver, und der Wassergehalt der Lötmittelpaste beträgt 0,5 Gew.-% oder weniger. Das Flußmittel umfaßt eine Harzkomponente, eine organische Säurekomponente, ein Reduktionsmittel, eine organische Halogenverbindung, eine Lösung, ein thixotropes Mittel und dergleichen.

Die organische Säurekomponente, die aus einem Ester einer organischen Säure und einem Katalysator zur Zersetzung des Esters besteht, in der Flußmittelkomponente gemäß der Erfindung entfernt wirksam oberflächliche Metalloxide auf der Leiterplatte und Oxide des Lötmittelpulvers während des Wiederaufschmelz-Prozesses. Wenn jedoch eine große Menge des Flußmittels zugesetzt wird, um eine große Menge an Oxiden und dergleichen zu entfernen, reagiert überschüssiges Flußmittel während der Lagerung mit dem Lötmittelpulver und beschleunigt gleichzeitig die Zersetzung der organischen Halogenverbindung, welche die andere wirksame Komponente in dem Flußmittel darstellt, so daß die Lötmittelpaste zersetzt wird.

Als Ergebnis von weitreichenden Untersuchungen durch die Erfinder wurde die erfindungsgemäße Lötmittelpaste speziell so entwickelt, daß sie überlegene Lagerbeständigkeit und Wiederaufschmelz-Eigenschaften besitzt, was durch die Zugabe eines Reduktionsmittels und einer organischen Halogenverbindung zu dem Flußmittel, welches eine Kombination aus einem Ester einer organischen Säure und einem Katalysator für die Zersetzung des Esters umfaßt, erreicht wird, wobei der organische Säureester als organische Säurekomponente während der Lage-



DE 199 83 06 7 T 1

... rung beständig in der Esterform verbleibt. Außerdem wird durch Verwendung der Lötmittelpaste zum Löten ermöglicht, wegen der Verbesserung der Wiederaufschmelz-Eigenschaften der Verschiedenartigkeit von Leiterplatten und Teilen mit feinen Abständen Rechnung zu tragen und es werden eine Lötmethode für die Lötmittelpaste, gelötete Leiterplatten und gelötete Verbindungen für elektronische Teile zur Verfügung gestellt, wodurch das Ziel der Erfindung erreicht wurde.

Erfindungsgemäß umfassen Beispiele für Ester organischer Säuren als Verbindung, die bei der Wiederaufschmelz-Temperatur eine organische Säure freisetzt, Ester von verschiedenen aliphatischen Carbonsäuren, Ester von aromatischen Carbonsäuren, Ester von aliphatischen Sulfonsäuren und Ester von aromatischen Sulfonsäuren.

Als Alkoholrest dieser Ester von organischen Säuren werden Alkyl- und Aryl-Reste bevorzugt und besonders bevorzugt werden die tert-Butylgruppe, Isopropylgruppe und Isobutylgruppe, welche die Zersetzung des Esters erleichtern. Die Verbindung kann ein Halogen enthalten.

Zu spezifischen Beispielen für diese Verbindung gehören n-Propyl-paratoluolsulfonat, Isopropyl-paratoluolsulfonat, Isobutyl-paratoluolsulfonat, n-Butyl-paratoluolsulfonat, n-Propyl-benzolsulfonat, Isopropyl-benzolsulfonat, Isobutyl-benzolsulfonat, n-Propylsalicylat, Isopropylsalicylat, Isobutylsalicylat, n-Butylsalicylat, Isopropyl-4-nitrobenzoat, tert.-Butyl-4-nitrobenzoat, tert.-Butyl-methacrylat, tert.-Butylacrylat, tert.-Butylmalonat und tert.-Butylbromacetat.

Unter diesen werden n-Propyl-paratoluolsulfonat, Isobutylsalicylat und tert.-Butylbromacetat besonders bevorzugt. Die zugesetzte Menge der Verbindung beträgt 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Flußmittel.

Der vorstehend genannte zersetzliche Ester einer organischen Säure zeigt per se geringe Zersetzlichkeit selbst bei der Temperatur des Wiederaufschmelzens und die Zugabe einer geringen Menge eines Katalysators für die Zersetzung des

Esters ist daher wirksam, um die Zersetzung zu beschleunigen. Als Katalysator für die Zersetzung des Esters ist jeder zersetzliche organische Säureester wirksam, solange er die Zersetzung bei der Temperatur des Wiederaufschmelzens zur Erzeugung von organischen Säuren beschleunigt. Auch Salze, speziell ein Halogenwasserstoffsäure-Salz einer organischen Base, ist wirksam.

Zu spezifischen Beispielen für Halogenwasserstoffsäure-Salze einer organischen Base gehören Halogenwasserstoffsäure-Salze von Aminen, wie Isopropylamin-hydrobromid, Butylamin-hydrochlorid und Cyclohexylamin-hydrobromid sowie 1,3-Diphenylguanidin-hydrobromid.

Im Hinblick auf das Flußmittel und die Lötmittelpaste gemäß der Erfindung kann die Lagerbeständigkeit der Lötmittelpaste durch Verwendung eines Reduktionsmittels als Stabilisator in Kombination mit der vorstehend beschriebenen organischen Säurekomponente merklich verbessert werden.

Zu Beispielen für Reduktionsmittel gehören Phenol-Verbindungen, Phosphor-Verbindungen, Schwefel-Verbindungen, Tocopherol und dessen Derivate, L-Ascorbinsäure und deren Derivate, die in einem Lösungsmittel gelöst werden können und normalerweise als Antioxidantien für Harze und dergleichen eingesetzt werden.

Spezifische Beispiele für die Phenolverbindung umfassen Hydrochinon, Brenzcatechin, 2,6-Di-tert.-butyl-p-cresol, Butylhydroxyanisol, 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-tert.-butylphenol) und dergleichen.

Spezifische Beispiele für Phosphorverbindungen umfassen Triphenylphosphit, Trioctadecylphosphit, Tridecylphosphit und dergleichen.

Spezifische Beispiele für Schwefelverbindungen umfassen Diauryl-3,3'-thiodipropionat, Distearyl-3,3'-thiodipropionat, Dimyristyl-3,3'-thiodipropionat und dergleichen.

Das Tocopherol oder Tocopherolderivat bzw. L-Ascorbinsäure oder deren Derivat kann eine beliebige Verbindung sein, solange diese reduzierende Eigenschaften hat und in dem Lö-

sungsmittel, beispielsweise diesen Estern, löslich ist. So können speziell gute Resultate erhalten werden, wenn Tocopherol oder ein Derivat davon und L-Ascorbinsäure oder ein Derivat davon in Kombination verwendet werden. Das Mischungsverhältnis dieser Verbindungen liegt im Bereich von 0,5:1 bis 1:0,5 (Gewichtsteile) und vorzugsweise bei etwa 1:1 (Gewichtsteilen).

Diese Reduktionsmittel können entweder für sich oder in Kombination eingesetzt werden. Die Menge des zugesetzten Reduktionsmittels ist ausreichend, wenn sie groß genug ist, die Lagerbeständigkeit der Lötmittelpaste zu gewährleisten (speziell die Reaktion von Zn mit Halogen in einem Pb-freien Lötmedium zu verhindern). Jedoch im allgemeinen wird das Reduktionsmittel in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Flußmittels eingesetzt. Wenn die zugesetzte Menge zu klein ist, wird die stabilisierende Wirkung nicht erreicht, während bei einer 20 Gew.-% überschreitenden Zusatzmenge keine verbesserten Effekte, welcher der erhöhten Konzentration entsprechen, erreicht werden. Aus diesem Grund ist weder eine zu kleine, noch eine zu hohe Menge zu bevorzugen.

Der Wirkungsmechanismus des Reduktionsmittels ist nicht vollständig aufgeklärt, es wird jedoch angenommen, daß das Reduktionsmittel die Oxidation von Zn in der Lötmittelpaste unterdrückt und außerdem als Akzeptor für freies Halogen, das aus der halogenhaltigen Komponente abgespalten wird, wirkt und somit durch Abfangen des Halogens wirksam dessen Reaktion mit dem Lötmittelpulver, speziell mit dem Zn in dem Lötmittelpulver verhindert. Im Fall von Pb-enthaltendem Lötmedium wird angenommen, daß der gleiche Effekt durch das Reduktionsmittel bewirkt wird.

Erfindungsgemäß wird eine organische Halogenverbindung in dem Flußmittel und in der Lötmittelpaste verwendet. Dafür können organische Halogenverbindungen eingesetzt werden, die normalerweise als Flußmittel für Lote eingesetzt werden und um die Lötbarkeit und das Benetzungsvermögen der Lötmittel-

paste weiter zu verbessern, wird vorzugsweise eine organische Halogenverbindung verwendet, die während der Lagerung der Lötmittelpaste stabil als organische Halogenverbindung vorliegt, jedoch sich bei der Wiederaufschmelz-Temperatur zersetzt und aktiviert wird, speziell eine organische Bromverbindung.

Beispiele für organische Bromverbindungen, die ein solches Verhalten zeigen, umfassen Bromide von Benzylverbindungen mit einem Substituenten, der eine Alkylkette mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen enthält, und polybromierte Verbindungen mit 4 oder mehr Bromatomen im Molekül einer aliphatischen oder alicyclischen Verbindung mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen. Diese Verbindungen können in Kombination eingesetzt werden.

Die Benzylbromid-Verbindung, die eine Alkylkette mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen enthält, kann jede beliebige Verbindung sein, solange sie eine Bromverbindung ist, in welcher die Bindung zwischen der Alkylkette und dem Benzylhalogenid chemisch stabil ist.

Zu spezifischen Beispielen für diese Benzylbromid-Derivate gehören Verbindungen wie 4-Stearoyloxybenzylbromid, 4-Stearoyloxybenzylbromid, 4-Stearylbenzylbromid, 4-Brommethylbenzylstearat, 4-Stearoylaminobenzylbromid und 2,4-Bisbrommethylbenzylstearat. Weitere Beispiele umfassen 4-Palmitoyloxybenzylbromid, 4-Myristoyloxybenzylbromid, 4-Lauroyloxybenzylbromid und 4-Undecanoyloxybenzylbromid.

Die Polybromverbindung kann eine chemisch stabile funktionelle Gruppe, wie eine Carboxylgruppe, eine Estergruppe, eine Alkoholgruppe, eine Ethergruppe oder eine Ketongruppe enthalten. Die Polybromverbindung ist eine Verbindung, die vier oder mehr gebundene Bromatome enthält.

Zu spezifischen Beispielen für diese Verbindungen gehören 9,10,12,13,15,16-Hexabromstearinsäure, Methyl-9,10,12,13,15,16-hexabromstearat, Ethyl-9,10,12,13,15,16-hexabromstearat, 9,10,12,13-Tetrabromstearinsäure, Methyl-9,10,12,13-tetrabromstearat, Ethyl-9,10,12,13-tetrabrom-

25.09.00

- 17 -

DE 199 83 06 7 T 1

stearat, 9,10,12,13,15,16-Hexabromstearylalkohol, 9,10,12,13-Tetrabromstearylalkohol und 1,2,5,6,9,10-Hexabromcyclo-dodecan. Unter diesen Verbindungen werden Hexabromstearinsäure und Hexabromcyclodecan bevorzugt.

Weitere Beispiele umfassen Bromide, wie 1-Brom-2-butanol, 1-Brom-2-propanol, 3-Brom-1-propanol, 3-Brom-1,2-propandiol, 1,4-Dibrom-2-butanol, 1,3-Dibrom-2-propanol, 2,3-Dibrom-1-propanol, 1,4-Dibrom-2,3-butandiol, 2,3-Dibrom-2-buten-1,4-diol, 1-Brom-3-methyl-1-buten, 1,4-Dibrombuten, 1-Brom-1-propen, 2,3-Dibrompropen, Ethyl-bromacetat, Ethyl- $\alpha$ -bromcaprylat, Ethyl- $\alpha$ -brompropionat, Ethyl- $\beta$ -brompropionat, Ethyl- $\alpha$ -bromacetat, 2,3-Dibrombernsteinsäure, 2-Brombernsteinsäure, 2,2-Bromadipinsäure, 2,4-Dibromacetophenon, 1,1-Dibromtetrachlorethan, 1,2-Dibrom-1-phenylethan und 1,2-Dibromstyrol und Verbindungen, die durch den Ersatz von Brom in diesen Verbindungen durch Chlor und Iod gebildet sind, die vorliegende Erfindung ist jedoch keinesfalls auf diese Beispiele beschränkt.

Die zugesetzte Menge der organischen Halogenverbindung beträgt in geeigneter Weise 0,02 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Flußmittels.

Als Harzkomponente, die erfindungsgemäß dem Flußmittel und der Lötmittelpaste zugemischt wird, können übliche Harze, die in bekannter Weise mit Flußmittel und Lötmittel kombiniert werden verwendet werden, wie natürliches Kolophonium, disproportioniertes Kolophonium, polymerisiertes Kolophonium oder modifiziertes Kolophonium, synthetische Harze, wie Polyester, Polyurethane oder Acrylharze oder dergleichen.

Als Lösungsmittel können Alkohole, Ether, Ester oder aromatische Lösungsmittel verwendet werden, wie sie in konventionellen Lot-Flußmitteln und Lötmittelpasten üblich sind. Zu Beispielen dafür gehören Benzylalkohol, Butanol, Ethylcellosolve, Butylcellosolve, Butylcarbitol, Diethylenglycol-monohexylether, Propylenglycol-monophenylether, Dioctyl-



phthalat und Xylol. Diese Lösungsmittel können einzeln oder in Form von Gemischen verwendet werden.

Das zur Verbesserung der Druckeigenschaft zugesetzte thixotrope Mittel kann eine anorganische Verbindung, wie feinteiliges Siliciumdioxid oder feinteiliges Kaolin, oder eine organische Verbindung, wie hydriertes Rizinusöl oder ein Amid sein.

Das erfindungsgemäße Flußmittel kann, bezogen auf die Gesamtmenge des Flußmittels, 20 bis 60 Gew.-% einer Harzkomponente, 0,04 bis 20 Gew.-% eines thixotropen Mittels, 0,01 bis 20 Gew.-% einer organischen Säurekomponente, 0,02 bis 20 Gew.-% einer organischen Halogenverbindung, 0,05 bis 20 Gew.-% eines Reduktionsmittels und zum restlichen Anteil ein Lösungsmittel umfassen. Die erfindungsgemäße Lötmittelpaste wird durch Vermischen von 8 bis 14 Gew.-% des Flußmittels, bezogen auf die Gesamtmenge der Lötmittelpaste, mit 86 bis 92 Gew.-% des Lötmittelpulvers, erhalten. Das Vermischen wird unter Verwendung einer bekannten Vorrichtung, wie mit Hilfe eines Planetenrührwerks, durchgeführt.

Bei der Herstellung und dem Kneten des Gemisches wird die Feuchtigkeit des Flußmittels oder die Feuchtigkeit in der Atmosphäre geregelt, so daß der Wassergehalt der Lötmittelpaste vorzugsweise 0,5 Gew.-% oder weniger und stärker bevorzugt 0,3 Gew.-% oder weniger beträgt. Wenn der Wassergehalt in der Lötmittelpaste 0,5 Gew.-% überschreitet, kann die Abspaltung von Halogen aus dem Halogenwasserstoffsäure-Salz der organischen Base beschleunigt werden und das gebildete Halogen kann mit dem Lötmetallpulver reagieren. Der Wassergehalt ist daher vorzugsweise 0,5 Gew.-% oder weniger.

Der pH-Wert der Lötmittelpaste wird vorzugsweise auf einen vorbestimmten Bereich von 4 bis 9 und vorzugsweise 6 bis 8 eingestellt, um die Reaktion des Lötmittelpulvers und des Flußmittels zu hemmen. In diesem Fall können als Mittel zum Einstellen des pH-Werts beliebige Aminverbindungen, wie Alkanolamine, aliphatische primäre, sekundäre oder tertiäre

Amine, aliphatische ungesättigte Amine, alicyclische Amine und aromatische Amine, verwendet werden.

Zu spezifischen Beispielen für Amine gehören Ethanolamin, Butylamin, Aminopropanol, Polyoxyethylen-oleyamin, Polyoxyethylen-laurylamin, Polyoxyethylen-stearylamin, Diethylamin, Triethylamin, Methoxypropylamin, Dimethylaminopropylamin, Dibutylaminopropylamin, Ethylhexylamin, Ethoxypropylamin, Ethylhexyloxypropylamin, Bispropylamin, Isopropylamin und Diisopropylamin.

Die verwendete Menge des Amins beträgt vorzugsweise 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Flußmittels in der Lötmittelpaste. Wenn die verwendete Menge weniger als 0,05 Gew.-% beträgt, ist die Wirkung als Mittel zum Einstellen des pH-Werts nicht zufriedenstellend, während dann, wenn sie 20 Gew.-% überschreitet, der pH-Wert im allgemeinen 9 übersteigt und auf die alkalische Seite verschoben wird und darüber hinaus das Problem auftritt, daß die Lötmittelpaste hygroskopisch wird.

Um das Rosten des Kupfers des Leiters zu verhindern, können außerdem Azole, wie Benzotriazol, Benzimidazol oder Tolyltriazol dem Flußmittel zugesetzt werden. Die zugesetzte Menge des Rostinhibitors beträgt vorzugsweise 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Flußmittels.

Das Flußmittel kann in der Form eines flüssigen Flußmittels oder als Lot mit einem Flußmittelkern angewendet werden. Wenn es als flüssiges Flußmittel eingesetzt wird, kann es nach dem Verdünnen auf 40 bis 70 Gew.-% unter Verwendung von Isopropylalkohol als Lösungsmittel eingesetzt werden. Wenn es als Lot mit Flußmittelkern eingesetzt wird, wird kein Lösungsmittel verwendet und die Materialien (unter Ausschluß eines Lösungsmittels) werden bei einer Temperatur, die höher ist als der Erweichungspunkt von Kolophonium, gemischt und dann bei Raumtemperatur verfestigt, wodurch die Verwendung als Lot mit Flußmittelkern ermöglicht wird.

Das Flußmittel und die Lötmittelpaste gemäß der Erfindung werden in geeigneter Weise eingesetzt, wenn eine Leiter-

platte, wie ein Verbundprodukt hergestellt wird, indem eine gedruckte Leiterplatte und elektronische Teile verbunden werden. Bei dem Verfahren zur Anwendung des Flußmittels und der Lötmittelpaste und bei der Methode zur Herstellung eines Verbundprodukts für elektronische Teile gemäß der Erfindung wird beispielsweise, im Fall der Lötmittelpaste, die Lötmittelpaste mit Hilfe eines Druckverfahrens oder dergleichen auf den zu lötenden Bereich aufgetragen, dann werden elektronische Teile darauf angeordnet und die gesamte Anordnung wird erhitzt, um die Lötmittelteilchen zu schmelzen, und danach verfestigt, wodurch die elektronischen Teile auf die Platte aufgelötet werden.

Als Verbindungsmethode (Montagemethode) für die Platte und elektronische Teile kann beispielsweise eine SMT (surface mount technology) angewendet werden. Bei der Methode des Aufmontierens wird die Lötmittelpaste durch ein Druckverfahren auf den zu lötenden Bereich einer Platte, wie einer Leiterplatte, aufgetragen, elektronische Teile, wie Endteile (tip parts) und QFP werden darauf angeordnet und die gesamte Anordnung wird durch eine Heizquelle für das Wiederaufschmelzen erhitzt, wodurch die elektronischen Teile auf die Platte aufgelötet werden. Zu Heizquellen für das Wiederaufschmelzen gehören Heißluftöfen, Infrarot-Öfen, Kühlgeräte zum Löten, Vorrichtungen zum Lichtstrahl-Löten und dergleichen.

Gemäß der Erfindung erfolgt das Wiederaufschmelz-Verfahren in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung. Im Fall eines Sn-Zn-Systems, wie 91Sn/9Zn, 89Sn/8Zn/3Bi oder 86Sn/8Zn/6Bi wird ein zweistufiges Verfahren von Vorheizen und Wiederaufschmelzen bevorzugt. Die Vorheiztemperatur beträgt 130 bis 180°C und vorzugsweise 130 bis 150°C und die Vorheizdauer beträgt 60 bis 120 Sekunden und vorzugsweise 60 bis 90 Sekunden. Die Wiederaufschmelz-Temperatur beträgt 210 bis 230°C und vorzugsweise 210 bis 220°C und die Wiederaufschmelz-Dauer beträgt 30 bis 60 Sekunden, vorzugsweise 30 bis 40 Sekunden. Für andere Legierungszusammensetzung beträgt ferner die Wiederaufschmelz-Temperatur +20 bis +50°C, und

vorzugsweise +20 bis +30°C, in Abhängigkeit von dem Schmelzpunkt der verwendeten Legierung, und die Vorheiztemperatur, die Vorheizdauer und die Wiederaufschmelz-Dauer liegen vorzugsweise innerhalb der oben angegebenen Bereiche.

Bei Anwendung der erfindungsgemäßen Lötmittelpaste kann der erwähnte Wiederaufschmelz-Prozess entweder unter Stickstoff oder unter Luft durchgeführt werden. Wenn das Wiederaufschmelzen unter Stickstoff durchgeführt wird, ist die Sauerstoffkonzentration 5 Vol.-% oder weniger, vorzugsweise 0,5 Vol.-%, wodurch die Benetzung der Platte, wie einer Leiterplatte, durch das Lötmittel im Vergleich mit dem Wiederaufschmelzen unter Luft verbessert wird und die Ausbildung von Lötmittelkugeln verhindert wird. Somit kann die Lötmittelpaste unter stabilen Bedingungen verarbeitet werden.

Das oberflächliche Aufmontieren wird durch Abkühlen der vorstehend beschriebenen Platte fertiggestellt. Bei der Methode zur Herstellung von elektronischen Teilen, die auf eine Platte aufgelötet sind, mit Hilfe der Aufmontier-Methode können die elektronischen Teile auf beide Seiten der Platte, wie einer gedruckten Leiterplatte aufgelötet werden. Die elektronischen Teile, die im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Lötmittelpaste verwendet werden können, sind LSIs, Widerstände, Kondensatoren, Transistoren, Induktoren, Filter, Oszillatoren und dergleichen, die Erfindung ist jedoch keinesfalls auf diese Beispiele beschränkt.

Erfindungsgemäß werden bessere Löteigenschaften erreicht, wenn die erfindungsgemäße Lötmittelpaste mit Hilfe einer SMT-Methode (Methode des oberflächlichen Aufmontierens) auf die Leiterplatte aufgetragen wird (vgl. ungeprüfte japanischen Patentanmeldung, erste Veröffentlichung, Hei 7-7244) nachdem ein klebriger Film durch chemische Reaktion nur auf einer vorbestimmten Oberfläche der Platte (beispielsweise einer vorbestimmten Oberfläche eines metallischen Stromkreises der gedruckten Leiterplatte) ausgebildet wird, das Lötmittelpulver auf den klebrigen Film aufgebracht wird, so daß es

darauf haftet, das Flußmittel darauf aufgetragen wird und ein Wiederaufschmelzen durch Erhitzen auf die Schmelztemperatur des Lötmittels und Ausbilden der Lötmittelperlen auf der Leiterplatte vorgenommen wird.

Durch Verwendung des Flußmittels und einer das Flußmittel enthaltenden Lötmittelpaste können erfindungsgemäß die Eigenschaften, wie die Wiederaufschmelz-Eigenschaft, Lötbarkeit, Benetzung des zu lötenden Metalls und die Druckeigenschaft verbessert werden. Ferner wird die Ausbildung von Lötmittekkugeln beim Wiederaufschmelzen vermindert und das Flußmittel und die Lötmittelpaste können für Pb-freie Lotlegierungen eingesetzt werden. Darüber hinaus wird erfindungsgemäß ein Verbundprodukt für elektronische Teile mit feinen Abständen erhalten, beispielsweise eine Montage-Leiterplatte mit feinen Abständen, indem die Pb-freie Lotlegierung verwendet wird, so daß die Umweltverschmutzung durch Abfälle vermindert wird. Ferner kann der Vielfalt von Teilen Rechnung getragen werden und es können Leiterplatten hergestellt werden, deren Teile ausgezeichnete Lebensdauer besitzen.

Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf Beispiele ausführlicher beschrieben, jedoch soll die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt sein.

#### Beispiele

##### (1) Numerische Verteilung der feinen Teilchen im Lötmittelpulver

Ein von Coulter Inc. hergestellter Coulter-Counter (multi-sizer Typ II) wurde verwendet, um die zahlenmäßige Verteilung von feinen Teilchen im Lötmittelpulver zu bestimmen. Die Dispersion wurde durch Dispergieren von 1 g des Lötmittelpulvers in 100 ml NaCl-Elektrolytlösung (Konzentration 1%) hergestellt, diese wurde dann in einen Detektor mit einem Detektorrohr mit einer Porengröße von 400  $\mu\text{m}$  gegeben und die zahlenmäßige Verteilung von feinen Teilchen mit einer Größe von 1  $\mu\text{m}$  oder mehr in dem Lötmittelpulver wurde bestimmt.



## (2) Sauerstoffkonzentration

Eine Sauerstoff-Analysevorrichtung (Infrarot-Absorptionsanalyse) hergestellt von Reco Co., wurde zur Messung der Sauerstoffkonzentration verwendet.

## (3) Feuchtigkeit

Nach der Herstellung der Lötmittelpaste wurde die Feuchtigkeit in der Paste mit Hilfe der Karl Fischer-Methode gemessen. Dabei wurde die Paste in eine Feuchtigkeits-Verdampfungsvorrichtung (ADP-351, hergestellt von Kyoto Denshi Kogyo K.K.) gegeben, durch Erhitzen auf 150°C verdampft und in eine Feuchtigkeitsmeßvorrichtung nach Karl Fischer (MKC-210, hergestellt von Kyoto Denshi Kogyo K.K.) unter Verwendung von Stickstoff als Trägergas eingeleitet. Dabei wurde die Feuchtigkeit in dem Dampf gemessen.

## (4) pH-Wert

Die Lösung wurde durch Auflösen von 4 g des Flußmittels in einem Gemisch von 50 ml Toluol, 49,5 ml Isopropylalkohol und 0,5 ml Wasser hergestellt und dann wurde der pH-Wert mit Hilfe einer pH-Messvorrichtung gemessen. Im Fall der Lötmittelpaste wurde der Messung eine Menge der Lötmittelpaste entsprechend 4 g des Flußmittels unterworfen.

## (5) Lagerbeständigkeit der Lötmittelpaste

Die Lagerbeständigkeit wurde mit Hilfe eines Beschleunigungstests bestimmt, bei dem die Lötmittelpaste hergestellt und dann 7 Tage bei 25°C aufbewahrt wurde, wonach die Zersetzungsrates der organischen Halogenverbindung unmittelbar nach der Herstellung der Lötmittelpaste und die Menge des gebildeten Wasserstoffes gemessen wurden. Die Bedingungen des Beschleunigungstests bei dieser Bestimmung entsprechen etwa einer dreimonatigen Kaltlagerung bei 5°C.

Die Zersetzungsrates der organischen Halogenverbindung wurde durch Ionenchromatographie gemessen, nachdem 1 g der

Paste mit 5 ml Chloroform zur Auflösung der Flußmittelkomponente gerührt worden war und danach die Halogenionen mit 10 ml reinem Wasser aus dem Flußmittel extrahiert worden waren.

Die Menge des gebildeten Wasserstoffs wurde gemessen, indem 50 g der hergestellten Lötmittelpaste in ein Testrohr mit einem Volumen von 100 ml gegeben wurden, das Testrohr mit einem Siliconkautschukstopfen verschlossen wurde, sie dann 7 Tage bei 25°C gelagert wurde, der Dampf durch den Kautschukstopfen entnommen und danach der Gaschromatographie unterworfen wurde. Dabei wurde die Wasserstoffkonzentration gemessen.

#### (6) Beobachtung von Poren (Hohlräumen) (Lötvermögen)

Eine 150 µm dicke Metallmaske wurde auf eine Kupferplatte von 60 mm im Quadrat aufgelegt, 6 mm (Durchmesser) x 6 Muster wurden aufgedruckt, die Platte wurde dem Wiederaufschmelzen an der Umgebungsluft unterworfen und die Kupferplatte wurde mit einer Schneidvorrichtung zusammen mit dem Lötmittel in Abschnitte zerteilt. Der Lötmittel-Anteil wurde durch ein Mikroskop beobachtet und der Zustand der Bildung von Hohlräumen wurde untersucht. In 6 Mustern wurden Poren einer Größe von 10 µm oder mehr gemessen. Wenn die durchschnittliche Zahl von Poren einer Größe von 10 µm oder mehr in einem Muster zwei betrug, wurde die Probe verworfen.

#### (7) Druckeigenschaft

Die Druckeigenschaft wurde unter Anwendung von JIS Z-3284, M3 im Anhang 5 gemessen (Musterkonfiguration: Porenbreite 0,25 mm, Länge 2,0 mm und Abstand 0,50 mm) und die Auswertung erfolgte durch Beobachten mit Hilfe eines Stereomikroskops. Wenn Dünnerwerden oder das Brechen von Blöcken (pad breakage) auftraten, wurde die Probe verworfen, selbst wenn es sich nur um einen Block handelte.

#### (8) Klebrigkeit

Die Klebrigkeit wurde mit Hilfe eines Klebrigkeit-Prüfgeräts vom Typ Malcolm bestimmt. Zur Bestimmung der Klebrigkeit wurde die Lötmittelpaste unter Verwendung einer Metallmaske auf eine Glasplatte aufgedruckt, wobei 5 kreisförmige Muster mit einem Durchmesser von 6,5 mm und einer Dicke von 0,2 mm gebildet wurden. Nachdem die Muster 3 Stunden lang bei 25°C und 50% Feuchtigkeit stehen gelassen worden war, wurde eine Meß-Sonde an einem Muster befestigt, ein Druck bis zu 50 g bei einer Geschwindigkeit von 2 mm/sec angelegt und dann wurde die Belastung gemessen, die erforderlich war, um das Muster bei einer Geschwindigkeit von 10 mm/sec und innerhalb von 0,2 Sekunde nach oben zu ziehen/abzuschälen. Eine durchschnittliche Belastung, die sich aus 5 Messungen nach dieser Methode ergab, von 100 g oder darüber, wurde als brauchbar bewertet.

#### (9) Lötmittel-Kugel

Diese Eigenschaft wurde gemäß JIS Z-3284 bewertet. Die Lötmittelpaste wurde unter Verwendung einer Metallmaske auf eine Aluminiumoxid-Testplatte aufgedruckt, wobei 4 kreisförmige Muster mit einem Durchmesser von 6,5 mm und einer Dicke von 0,2 mm ausgebildet wurden. Die Aluminiumoxid-Testplatte wurde 1 Minute bei 150°C getrocknet, auf 235°C erhitzt, um das Lötmittel auf der Tafel zu schmelzen, und danach wurde die Platte horizontal innerhalb von 5 Sekunden herausgezogen. Die Platte wurde solange in der horizontalen Lage belassen, bis das Lötmittel auf der Platte verfestigt war und danach wurde das Aussehen des Lötmittels durch ein Vergrößerungsglas mit 20facher Vergrößerung beobachtet und die Bildung von Lötmitteilchen (Lötmittel-Kugeln) im Randbereich wurde durch ein Vergrößerungsglas mit 50facher Vergrößerung überprüft. Der Zustand der Bildung von Lötmittel-Kugeln wurde gemäß dem JIS-Standard bestimmt, wobei 3 oder weniger als ungeeignet bewertet wurde.

#### (10) Naß-Spreiteigenschaft

Die Naß-Spreiteigenschaft wurde gemäß JIS Z-3284 bestimmt. Die Lötmittelpaste wurde unter Verwendung einer Metallmaske auf eine Kupfer- oder Messing-Testtafel aufgedruckt, so daß 4 kreisförmige Muster mit einem Durchmesser von 6,5 mm und einer Dicke von 0,2 mm ausgebildet wurden. Die Kupfer- oder Messing-Testtafel wurde 1 Minute bei 150°C getrocknet, auf 235°C erhitzt, um das Lötmittel auf der Tafel zu schmelzen, wonach die Platte innerhalb von 5 Sekunden horizontal herausgezogen wurde. Die Platte wurde solange im horizontalen Zustand belassen, bis das Lötmittel auf der Platte verfestigt war, wonach die Naß-Spreiteigenschaft des Lötmittels beobachtet wurde. Die Naß-Spreiteigenschaft wurde gemäß dem JIS Z-3284-Standard bestimmt, wobei 3 oder weniger als ungeeignet bewertet wurde.

Beispiele 1 bis 17, Vergleichsbeispiele 1 bis 4  
Herstellung des Flußmittels und der Lötmittelpaste

Flußmittel wurden hergestellt, indem 17,5 Gew.-% polymerisiertes Kolophonium und 27,5 Gew.-% disproportioniertes Kolophonium als Harzkomponenten, 6 Gew.-% hydriertes Rizinusöl als thixotropes Mittel, 0,5 Gew.-% t-Butylacetat, t-Butylmalonat, i-Butylbenzoat, n-Propyl-paratoluolsulfonat, i-Butylsalicylat, i-Butyllaurat oder t-Butylbromacetat als Ester einer organischen Säure, 0,08 Gew.-% Cyclohexylaminhydrobromid oder 1,3-Diphenylguanidin-hydrobromid als Katalysator für die Esterspaltung, 3,5 Gew.-% Hexabromcyclododecan, Hexabromstearinsäure, Tetrabromstearinsäure, 2,2-Dibromadipinsäure, t-Butylbromacetat oder 2,3-Dibrombernsteinsäure als organische Halogenverbindung, 1,0 Gew.-% Hydrochinon, Triphenylphosphit, Tocopherol, L-Ascorbyl-2,6-dipalmitat, Trioctadecylphosphit, Distearyl-3,3'-thiodipropionat oder ein Gemisch von Tocopherol und L-Ascorbyl-2,6-dipalmitat im Verhältnis von 1:1 Gewichtsteilen als Reduktionsmittel, 2 Gew.-% Triethylamin als Mittel zum Einstellen des pH-Werts, 1 Gew.-% Tolyltriazol als Rostinhibitor und Propylenglycolmono-

phenylether als Lösungsmittel in einer Menge entsprechend dem auf 100 Gew.-% fehlenden Anteil vermischt wurden.

Zu 11 Gew.-% jedes Flußmittels wurden 89 Gew.-% Pb-freies 89Sn/8Zn/3Bi-Lötmittelpulver mit einer Teilchengröße von 20 bis 45  $\mu\text{m}$  (Gehalt an Teilchen einer Größe von 45  $\mu\text{m}$  oder weniger: 97 Gew.-%) mit einer zahlenmäßigen Verteilung von feinen Teilchen, die in Tabelle 2 gezeigt ist, zugesetzt und in einem Planetenmischer geknetet, wobei 3 kg der Lötmittelpaste hergestellt wurden. Die Mischungskomponenten sind in Tabelle 1 gezeigt, die zahlenmäßige Verteilung von feinen Teilchen in dem verwendeten Lötmittelpulver, die Sauerstoffkonzentration in dem Lötmittelpulver, der Feuchtigkeitsgehalt der Lötmittelpaste und der in dem Flußmittel gemessene pH-Wert sind in Tabelle 2 gezeigt.

#### Herstellung der Verbindung von Leiterplatte und elektronischen Teilen

Als Methode zum Aufmontieren wurde die SMT-Technik (Methode zum oberflächlichen Aufmontieren) eingesetzt. Lötmittelpasten der Zusammensetzungen gemäß Beispielen 1 bis 17 und Vergleichsbeispielen 1 bis 4 wurden auf eine Leiterplatte aufgedruckt, und ein LSI, ein Chip-Widerstand und ein Chip-Kondensator wurden auf die Lötmittelpaste gelegt und durch Erhitzen der Anordnung mit Hilfe einer Heizquelle zum Wiederaufschmelzen verlötet. Als Heizquelle zum Wiederaufschmelzen wurde ein Heißluftofen verwendet.

Das Wiederaufschmelzen wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Die Vorheiztemperatur betrug 130°C, die Vorheizdauer betrug 80 Sekunden, die Maximaltemperatur des Wiederaufschmelzens war 220°C und die Wiederaufschmelzzeit bei 200°C oder darüber betrug 50 Sekunden.

Die Eigenschaften der hergestellten gedruckten Leiterplatten und der verwendeten Lötmittelpaste wurden mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Meßmethoden bestimmt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.



In Beispielen 1 bis 17 konnte die Bildung von Wasserstoff auf 3% oder weniger unterdrückt werden und die Ausbildung von Hohlräumen noch stärker verhindert werden, wenn die Menge der zugemischten organischen Halogenverbindung auf 3,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Flußmittels, festgelegt wurde und die Menge des zugesetzten Reduktionsmittels auf 1,0% verändert wurde.

Außerdem wurden ein Flußmittel und eine Lötmittelpaste unter Verwendung eines Pb-freien Lötmittelpulvers der Zusammensetzung 91Sn/9Zn oder 86Sn/8Zn/6Be hergestellt und deren Eigenschaften wurden mit Hilfe der gleichen Methoden bestimmt, wobei die gleichen Ergebnisse erhalten wurden.

Die Zusammensetzung der Lötmittellegierungen nach dem Wiederaufschmelzen gemäß Beispielen 1 bis 17 und die Zusammensetzungen der Lötmittellegierungen von konventionellen Sn-Pb-Lötmittelpasten wurden verglichen. Dabei zeigte sich, daß im Fall der Sn-Pb-Systeme sehr grobe Kristalle in einer Umgebung mit hoher Temperatur wuchsen, während das Wachstum von groben Kristallen vermindert wurde, wenn das Flußmittel und die Legierungen des Sn-Zn-Systems gemäß der Erfindung verwendet wurden. Damit wurde bestätigt, daß die mechanischen Eigenschaften des Lötmittels verbessert und die Lebensdauer der montierten Leiterplatte verbessert wurde.

#### Industrielle Anwendbarkeit

Durch Verwendung des Lötmittelpulvers und des Flußmittels gemäß der vorliegenden Erfindung wird die Reaktion zwischen dem Lötmittelpulver und dem Flußmittel stark unterdrückt und es wird eine sehr ausgezeichnete Lagerbeständigkeit erfolgreich ausgebildet. Insbesondere kann die erfindungsgemäße Lötmittelpaste die Lagerbeständigkeit selbst im Fall einer Pb-freien Lötmittelpaste stark verbessern, von der bisher angenommen wurde, daß sie schlechte Lagerbeständigkeit besitzt, wodurch ihre Wirksamkeit bestätigt wird.

Durch die Entwicklung der erfindungsgemäßen Lötmittelpaste können außerdem Leiterplatten mit feinen Abständen der

DE 199 83 06 7 T1

28.09.00

- 29 -

aufmontierten Teile, eine Lötmethod für eine Leiterplatte mit verschiedenen entsprechenden Teilen, eine gelötete Leiterplatte, eine Lötmethod zur Verbindung einer Leiterplatte mit elektronischen Teilen und das entsprechende Verbundprodukt zur Verfügung gestellt werden.

Tabelle 1

Beispiel	organische Halogenverbindung	Reduktionsmittel	Ester einer organischen Säure	Katalysator zur Ester- Zersetzung
1	Hexabromcyclododecan	Hydrochinon	t-Butylacetat	Cyclohexylamin · HBr
2	Hexabromcyclododecan	Hydrochinon	t-Butylmalonat	Cyclohexylamin · HBr
3	Hexabromcyclododecan	Triphenylphosphit	i-Butylbenzoat	Cyclohexylamin · HBr
4	Hexabromcyclododecan	Triphenylphosphit	t-Butylbromacetat	Cyclohexylamin · HBr
5	Hexabromstearinsäure	Tocopherol	n-Propyl-p-toluolsulfonat	Diphenylguanidin · HBr
6	Hexabromstearinsäure	L-Ascorbyl-2,6-dipalmitat	n-Propyl-p-toluolsulfonat	Diphenylguanidin · HBr
7	Hexabromstearinsäure	Tocopherol	n-Propyl-p-toluolsulfonat	Cyclohexylamin · HBr
8	Tetrabromstearinsäure	Trioctadecylphosphit	i-Butylsalicylat	Cyclohexylamin · HBr
9	2,2-Dibromadipinsäure	Distearyl-3,3'-thiodipropionat	i-Butyllaurat	Cyclohexylamin · HBr
10	t-Butyl-bromacetat	Tocopherol	n-Propyl-p-toluolsulfonat	Cyclohexylamin · HBr
11	2,3-Dibrombernsteinsäure	Tocopherol	n-Propyl-p-toluolsulfonat	Cyclohexylamin · HBr
12	Hexabromstearinsäure	Tocopherol + L-Ascorbyl-2,6-dipalmitat	n-Propyl-p-toluolsulfonat	Diphenylguanidin · HBr
13	Hexabromstearinsäure	Tocopherol	ohne	ohne
14	Hexabromstearinsäure	Tocopherol	ohne	ohne
15	Hexabromstearinsäure	Tocopherol	ohne	ohne

16	Hexabromstearinsäure	Tocopherol	ohne	ohne
17	Hexabromstearinsäure	Tocopherol + L-Ascorbyl-2,6-dipalmitat	n-Propyl-p-toluolsulfonat	Diphenylguanidin · HBr
Vergleichsbeispiel				
1	2,3-Dibrombernsteinsäure	ohne	ohne	ohne
2	2,3-Dibrombernsteinsäure	ohne	ohne	ohne
3	2,3-Dibrombernsteinsäure	ohne	ohne	ohne
4	2,3-Dibrombernsteinsäure	ohne	ohne	ohne

Tabelle 2

Beispiel	Numerische Verteilung von feinen Teilchen in dem Lötmittelpulver (%-Zahlen)		Sauerstoff- gehalt (ppm)	Feuchtig- keit (Gew.-%)	pH-Wert
	10 µm oder weniger	20 µm oder weniger			
1	15,0	28,8	160	0,19	8,5
2	10,2	14,5	132	0,13	5,0
3	18,3	27,1	208	0,45	5,0
4	12,8	18,3	154	0,32	6,0
5	16,4	25,1	183	0,22	6,0
6	13,8	20,1	156	0,16	5,5
7	16,8	24,3	196	0,29	4,5
8	11,4	16,8	129	0,36	5,5
9	13,8	19,1	163	0,34	6,0
10	16,8	25,6	221	0,42	6,5
11	18,1	28,1	251	0,40	4,5
12	10,8	15,1	130	0,11	7,5
13	19,3	29,1	495	0,51	3,7
14	19,2	29,5	142	0,42	3,5
15	11,0	16,5	205	0,48	6,0
16	19,1	29,9	495	0,11	8,5
17	15,4	29,4	485	0,49	3,7
Vergleichsbeispiel					
1	20,3	45,1	290	0,60	6,0
2	22,0	50,0	520	0,61	5,5
3	19,9	49,3	400	0,70	3,1
4	20,1	60,0	540	0,55	3,8



Tabelle 3

Beispiel	Br Zersetzungsrate (%)		Menge des gebildetenW asser- stoffes (Vol.-%)	Poren- bildung	Viskosität (Pa·s)		Druckeigen- schaft	Klebrigkeit	Löt- mittel- kugeln	Naß- Spreiteigen- schaft
	Anfangs	Nach 7 Tagen			Anfangs	Nach 7 Tagen				
1	33,4	36,5	1,77	O	231	239	O	O	O	O
2	23,5	32,5	0,75	O	199	219	O	O	O	O
3	42,2	43,5	1,15	O	199	226	O	O	O	O
4	12,1	15,2	0,65	O	196	215	O	O	O	O
5	12,9	13,2	0,95	O	174	181	O	O	O	O
6	14,8	15,1	0,58	O	187	209	O	O	O	O
7	13,2	18,9	1,87	O	209	228	O	O	O	O
8	11,3	15,6	0,95	O	191	215	O	O	O	O
9	27,8	43,5	1,56	O	211	221	O	O	O	O
10	25,2	31,5	1,39	O	174	202	O	O	O	O
11	18,3	21,5	1,02	O	197	210	O	O	O	O
12	10,8	12,6	0,55	O	171	176	O	O	O	O
13	44,3	49,7	3,20	O	236	301	O	O	O	O
14	42,5	51,5	3,30	O	251	299	O	O	O	O
15	49,3	53,2	3,41	O	274	280	O	O	O	O

Beispiel	Br Zersetzungsrage (%)		Menge des gebildetenW asser- stoffes (Vol.-%)	Poren- bildung	Viskosität (Pa · s)		Druckeigen- schaft	Klebrigkeit	Löt- mittel- kugeln	Naß- Spreiteigen- schaft
	Anfangs	Nach 7 Tagen			Anfangs	Nach 7 Tagen				
16	48,1	55,3	3,55	O	266	295	O	O	O	O
17	21,5	33,5	2,10	O	211	229	O	O	O	O
Vergleichsbeispiel										
1	100,0	100,0	8,20	X	335	nicht meßbar	X	X	X	X
2	100,0	100,0	7,11	X	351	nicht meßbar	X	X	X	X
3	100,0	100,0	5,03	X	338	nicht meßbar	X	X	X	X
4	100,0	100,0	5,11	X	350	nicht meßbar	X	X	X	X

DE 199 83 067 T 1

26.09.00  
35

199 83 067.3

#### ZUSAMMENFASSUNG

Durch die Erfindung werden ein Flußmittel, eine Lötmit-  
telpaste und ein Lötmittelpulver zur Verfügung gestellt, die  
jeweils ausgezeichnete Lagerbeständigkeit und Wiederauf-  
schmelz-Eigenschaft besitzen. Die Erfindung betrifft weiter-  
hin ein Lötverfahren, eine gelötete Leiterplatte und ein Ver-  
bundprodukt aus einer Leiterplatte und elektronischen Teilen,  
welche der Tendenz zur Bearbeitung mit feinen Abständen und  
zur Erzeugung von diversifizierten Teilen Rechnung tragen.  
Das Lötmittelpulver enthält Lötmitteleteilchen mit einer Ver-  
teilung, in der die Anzahl der Teilchen mit einem Teilchen-  
durchmesser von  $20\text{ }\mu\text{m}$  oder weniger 30% oder weniger beträgt,  
und deren Sauerstoffgehalt  $500\text{ }\mu\text{m}$  oder weniger ist. Ein Fluß-  
mittel für eine Lötmittelpaste enthält eine organische Säure-  
komponente, die aus einem Ester einer organischen Säure und  
einem Katalysator für die Esterspaltung besteht, eine orga-  
nische Halogenverbindung, ein Reduktionsmittel und ein Mittel  
zum Einstellen des pH-Werts. Die Lötmittelpaste umfaßt haupt-  
sächlich ein Flußmittel und ein Lötmittelpulver und besitzt  
einen Wassergehalt von 0,5 Gew.-% oder weniger.

Patentansprüche

1. Lötmittelpulver mit einer Teilchengrößen-Verteilung, in der die Anzahl von Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 20  $\mu\text{m}$  oder weniger 30% oder weniger beträgt.
2. Lötmittelpulver nach Anspruch 1, dessen Sauerstoffgehalt 500 ppm oder weniger beträgt.
3. Lötmittelpulver nach Anspruch 1 oder 2, welches Sn und Zn oder Sn und Ag enthält.
4. Flußmittel für eine Lötmittelpaste, die eine organische Säurekomponente, welche aus einem Ester einer organischen Säure und einem Katalysator zur Esterspaltung besteht, eine organische Halogenverbindung und ein Reduktionsmittel enthält.
5. Flußmittel für eine Lötmittelpaste nach Anspruch 4, wobei der Katalysator für die Esterspaltung ein Halogenwasserstoffsäuresalz einer organischen Base ist.
6. Flußmittel für eine Lötmittelpaste nach Anspruch 4 oder 5, wobei die organische Halogenverbindung mindestens eine Verbindung aus der Gruppe von Benzylbromidverbindungen, die einen Substituenten mit einer Alkylkette mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen und Polybromverbindungen, die eine Fettsäuregruppe oder eine Gruppe einer alicyclischen Verbindung mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen enthalten, wobei die Polybromverbindung 4 oder mehr Bromatome im Molekül enthält, umfaßt.
7. Flußmittel für eine Lötmittelpaste nach einem der Ansprüche 4 bis 6, wobei das Reduktionsmittel mindestens eine aus der aus Phenolen, Phosphorverbindungen, Schwefelverbindungen, Tocopherol, Tocopherolderivaten, L-Ascorbinsäure und

DE 199 83 06 7 T 1

25.09.00  
- 37

L-Ascorbinsäurederivaten bestehenden Gruppe ausgewählten Verbindungen ist.

8. Flußmittel für eine Lötmittelpaste nach einem der Ansprüche 4 bis 6, wobei das Reduktionsmittel eine Kombination aus mindestens einer Verbindung aus der Gruppe Tocopherol und Tocopherolderivate mit mindestens einer Verbindung aus der Gruppe L-Ascorbinsäure und L-Ascorbinsäurederivate ist.

9. Flußmittel für eine Lötmittelpaste nach einem der Ansprüche 4 bis 8, welches, bezogen auf die Gesamtmenge des Flußmittels, 0,01 bis 20 Gew.-% einer organischen Säurekomponente, 0,02 bis 20 Gew.-% einer organischen Halogenverbindung und 0,05 bis 20 Gew.-% eines Reduktionsmittels enthält.

10. Flußmittel für eine Lötmittelpaste nach einem der Ansprüche 4 bis 9, welches ein Mittel zum Einstellen des pH-Werts enthält, wobei eine Lösung, die durch Auflösen von 4 g des Flußmittels, welches ein Mittel zum Einstellen des pH-Werts enthält, in einem Gemisch aus 50 ml Toluol, 49,5 ml Isopropylalkohol und 0,5 ml Wasser bei der Messung mit einem pH-Meßgerät einen pH-Wert von 4 bis 9 hat.

11. Flußmittel für eine Lötmittelpaste nach Anspruch 10, welche, bezogen auf die Gesamtmenge des Flußmittels, 0,01 bis 20 Gew.-% einer organischen Säurekomponente, 0,02 bis 20 Gew.-% einer organischen Halogenverbindung, 0,05 bis 20 Gew.-% eines Reduktionsmittels und 0,05 bis 20 Gew.-% eines Mittels zum Einstellen des pH-Werts enthält.

12. Flußmittel für eine Lötmittelpaste nach Anspruch 10 oder 11, wobei das Mittel zum Einstellen des pH-Werts mindestens ein Amin umfaßt, welches aus der aus Alkanolaminen, aliphatischen primären, sekundären oder tertiären Aminen, aliphatischen ungesättigten Aminen, alicyclischen Aminen und aromatischen Aminen bestehenden Gruppe ausgewählt ist.



DE 199 83 06 7 T 1

25.09.00  
- 2 - 38

13. Lötmittelpaste, die hauptsächlich ein Flußmittel und ein Lötmittelpulver umfaßt, deren Wassergehalt 0,5 Gew.-% oder weniger ist.

14. Lötmittelpaste nach Anspruch 13, die ein Mittel zum Einstellen des pH-Werts enthält, welches bei der Messung der in Anspruch 10 beschriebenen Methode einen pH-Wert von 4 bis 9 hat.

15. Lötmittelpaste nach Anspruch 14, wobei das Mittel zum Einstellen des pH-Werts mindestens ein Amin umfaßt, das aus der aus Alkanolaminen, aliphatischen primären, sekundären oder tertiären Aminen, aliphatischen ungesättigten Aminen, alicyclischen Aminen und aromatischen Aminen bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

16. Lötmittelpaste, die ein Gemisch aus dem Lötmittelpulver gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 und einem Flußmittel umfaßt.

17. Lötmittelpaste, die hauptsächlich ein Flußmittel und ein Lötmittelpulver umfaßt, welche, bezogen auf die Gesamtmenge der Lötmittelpaste, 85 bis 92 Gew.-% des Lötmittelpulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 8 bis 14 Gew.-% des Flußmittels für eine Lötmittelpaste gemäß einem der Ansprüche 4 bis 12 umfaßt.

18. Lötmittelpaste nach Anspruch 17, deren Wassergehalt 0,5 Gew.-% oder weniger beträgt.

19. Lötmethode für eine Leiterplatte, welche das Auftragen einer Lötmittelpaste gemäß einem der Ansprüche 13 bis 18 auf eine Leiterplatte und Wiederaufschmelzen der auf die Leiterplatte aufgetragenen Lötmittelpaste umfaßt.

DE 199 83 06 7 T1

28.09.00  
- 4 - 39

20. Lötmethode für eine Leiterplatte nach Anspruch 19, welche das Anordnen von elektronischen Teilen auf der Leiterplatte umfaßt, wobei ein Teil oder die Gesamtheit der Lötmitelpaste, die dem Wiederaufschmelzen unterworfen wurde, verwendet wird, um die Leiterplatte und die elektronischen Teile miteinander zu verbinden.

21. Mit Hilfe des Lötverfahrens für eine Leiterplatte gemäß Anspruch 19 hergestellte Leiterplatte.

22. Mit Hilfe des Lötverfahrens für eine Leiterplatte gemäß Anspruch 20 hergestelltes Verbundprodukt.